

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



549921

(43) 国際公開日
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/088678 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01B 13/00, 1/06, H01M 8/02, 8/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004068

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-090840 2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003) JP
特願2003-090841 2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003) JP
特願2003-157052 2003 年 6 月 2 日 (02.06.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,

LIMITED) [JP/JP]; 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野殿 光紀 (NODONO, Mitsunori) [JP/JP]; 〒3050005 茨城県つくば市天久保 2-13-10-406 Ibaraki (JP).

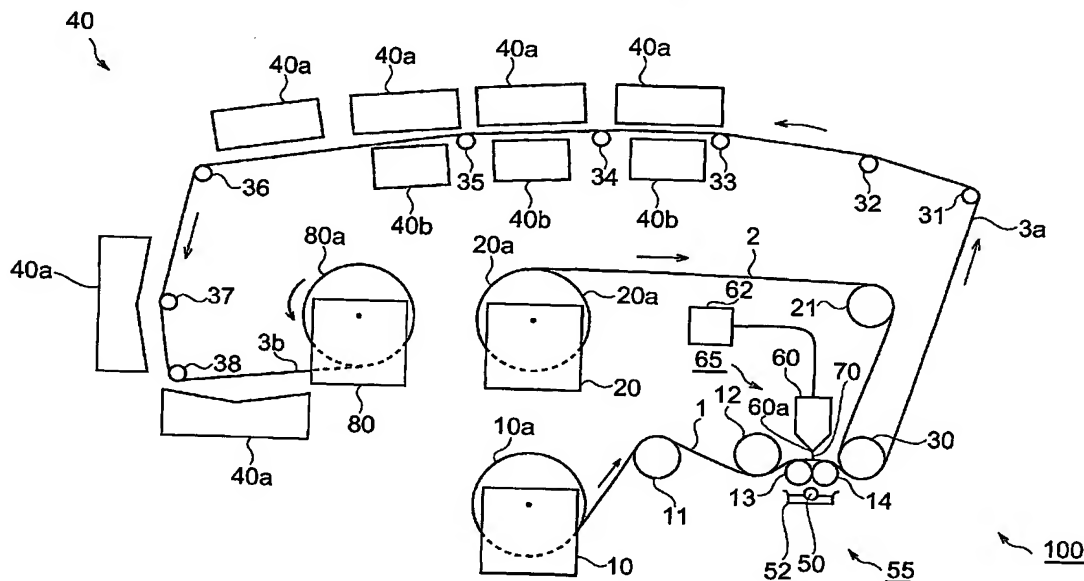
(74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: CONTINUOUS PROCESS FOR PRODUCING POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE AND APPARATUS THEREFOR

(54) 発明の名称: 高分子電解質膜の連続的製造方法およびその製造装置



(57) Abstract: A process for producing a polymer electrolyte membrane, comprising coating at least one major surface of a porous base material with a solution of polymer electrolyte, applying tension (F, kg/cm) of the range of the formula: $0.01 \leq F \leq 10$ (A) to the coated porous base material and laminating the porous base material with a support material; and an apparatus therefor. In this process, a polymer electrolyte membrane free from wrinkling, etc. and thus excelling in appearance can be continuously produced.

(57) 要約: 本発明は多孔質基材の少なくとも一方の面に、高分子電解質の溶液を塗工し、塗工された多孔質基材に下式 (A) の $0.01 \leq F \leq 10$ (A) の範囲の張力 F (kg/cm) をかけ、該塗工された多孔質基材と支持剤とを積層することからなる高分子電解質膜の製造方法およびその製造装置を提供する。本発明によりシワの発生等が防止され外観が優れた高分子電解質膜を連続的に製造

[続葉有]

WO 2004/088678 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

高分子電解質膜の連続的製造方法およびその製造装置

5 技術分野

本発明は、多孔質基材の空隙中に高分子電解質が含浸した高分子電解質膜の連続的製造方法に関する。より詳しくは、多孔質基材に高分子電解質の溶液を塗工し、塗工された多孔質基材に特定範囲の張力をかけた状態でロールを用いて、該塗工された多孔質基材と支持材とを積層することを特徴とする高分子電解質膜の連続的製造方法に関する。

さらに本発明は、上記高分子電解質膜の連続的製造に用いる装置に関する。

背景技術

近年プロトン伝導性の高分子膜を電解質として用いる燃料電池（固体高分子電解質型燃料電池）は、低温で作動し出力密度が高く小型化が可能であるから、車載用電源等の用途が燃料電池の用途として有力である。

高分子電解質膜に機械強度、耐久性等を付与する方法として、多孔質基材の空隙中に高分子電解質が含浸する方法が提案されている（特開平6-29032号公報）。

また多孔質基材の空隙中に高分子電解質を含浸させる方法として、多孔質基材を高分子電解質の溶液にディッピングするディッピング法、多孔質基材に高分子電解質の溶液を塗布する塗布法等が提案されている（特開平8-329962号公報）。

しかしながら、上記の高分子電解質膜の連続的製造方法において、例えば多孔質基材を予め支持材上に配置して高分子電解質の溶液を多孔質基材に塗工すると、多孔質基材の膨潤や弛みが発生すると考えられ、得られる製品の外観にシワ等が生じ、外観が損なわれる場合があった。

本発明の目的は、シワの発生が防止され外観が優れた高分子電解質膜を連続的に製造する製造方法を提供するものである。

発明の開示

- 5 本発明者は、シワの発生等が防止され外観が優れた高分子電解質膜を連続的に製造すべく、鋭意検討を重ねた結果、多孔質基材に高分子電解質の溶液を塗工し、塗工された多孔質基材に特定範囲の張力をかけた状態でロールを用いて、該塗工された多孔質基材と支持材とを積層することにより、目的が達成されることを見出し、さらに種々の検討を加えて本発明を完成した。
- 10 すなわち本発明は、多孔質基材の空隙中に高分子電解質を含浸した高分子電解質膜を連続的に製造する方法であり、多孔質基材の少なくとも一方の面に、高分子電解質の溶液を塗工し、塗工された多孔質基材に下式 (A)

$$0.01 \leq F \leq 10 \quad (A)$$

- 15 の範囲の張力 F (kg/cm) をかけ、該塗工された多孔質基材と支持材とを積層することからなる高分子電解質膜の連続的製造方法である。

さらに本発は上記方法により得られた高分子電解質膜からなる燃料電池等を提供する。

- また、本発明は搬送される多孔質基材に対して高分子電解質の溶液を塗工する第一塗工手段、 $0.01 \leq F \leq 10$ の範囲の張力 F (kg/cm) を塗工された多孔質基材に付与する張力付与手段と、張力が付与されかつ高分子電解質の溶液が塗工された多孔質基材と支持材とを積層して積層体を形成させる積層手段とからなる高分子電解質膜の連続的製造装置である。
- 20

図面の簡単な説明

- 25 図 1

本発明の好ましい実施形態の一つである高分子電解質膜の連続的製造装置を示す概略構成図である。

図 2

図 1 の連続的製造装置で得られた高分子電解質膜にさらに高分子電解質の溶液を塗工して積層体とする装置の概略構成図である。

図 3

- 5 図 3 (a) は、図 1 で得られた積層体 3 b を示す断面図である。図 3 (b) は、図 2 にで得られた積層体 3 e を示す断面図である。

図 4

本発明の他の好ましい実施形態である高分子電解質膜の連続的製造装置を示す概略構成図である。

10 符号の説明

- 1…多孔質基材、2…支持材、70…高分子電解質の溶液、65…第一塗工ユニット（第一塗工手段）、10…供給機（張力付与手段）、30…積層ロール（積層手段）、3a, 3b, 3d, 3e…積層体、40…乾燥ユニット（乾燥手段）、55…第二塗工ユニット（第二塗工手段）、100, 200…高分子電解質膜の連続的製造装置。
- 15

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

- 20 本発明で使用する多孔質基材は、高分子電解質を含浸する基材であり、高分子電解質膜の強度や柔軟性、耐久性の向上のために使用される。

- 上記使用目的を満たす多孔質状のものであり、例えば多孔質膜、織布、不織布、フィブリル等が挙げられ、その形状や材質には限定はない。高分子電解質膜を固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として使用する場合、多孔質基材の厚みは通常、1～100 μ m、好ましくは3～30 μ m、さらに好ましくは5～20 μ mである。多孔質基材の孔径は通常、0.01～100 μ m、好ましくは0.02～10 μ mであり、空隙率は20～98%、好ましくは40～95%である。
- 25

多孔質基材の厚みが薄すぎると、高分子電解質膜の強度補強の効果あるいは、柔軟性や耐久性の付与効果が不十分となり、ガス漏れ（クロスリーク）が発生しやすくなる。また厚みが厚すぎると電気抵抗が高くなり、得られた高分子電解質膜を固体高分子型燃料電池の隔膜として使用した場合、隔膜の性能が不十分なものとなる。孔径が小さすぎると高分子固体電解質の充填が困難となり、大きすぎると高分子電解質膜への補強効果が弱くなる。空隙率が小さすぎると高分子電解質膜の抵抗が大きくなり、大きすぎると一般に多孔質基材の強度が弱くなり補強効果が低減する。

多孔質基材は、耐熱性や、物理的強度の補強効果の観点から、脂肪族系高分子、芳香族系高分子または含フッ素高分子が好ましく使用される。

ここで、脂肪族系高分子としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ポリエチレンとはエチレンから誘導される繰り返し単位を主鎖に有するエチレン系のポリマーの総称であり、例えば直鎖状高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、エチレンと他のモノマーとの共重合体を含み、エチレンと他のモノマーとの共重合体としては直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）と称されるエチレン、 α -オレフィンとの共重合体や超高分子量ポリエチレンなどを含む。またここでいうポリプロピレンはプロピレンから誘導される繰り返し単位を主鎖に有するプロピレン系のポリマーの総称であり、プロピレンホモポリマー、ブロック共重合体、プロピレンとエチレン、および/または1-ブテンなどの α -オレフィンとのランダム共重合体を含むものである。

芳香族系高分子としては、例えばポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホン等が含まれる。

含フッ素高分子としては、分子内に炭素-フッ素結合を少なくとも1個有する熱可塑性樹脂が含まれ、好ましい含フッ素高分子は上記脂肪族系高分子の水素原子のすべてまたは大部分がフッ素原子によって置換された高分子を含む。

例えばポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（テトラフルオロエチレンーペルフルオロアルキルエーテル）、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- 5 なかでもポリテトラフルオロエチレン、ポリ（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン）が好ましく、特にポリテトラフルオロエチレンが好ましい。また、これらのフッ素系樹脂は、機械的強度の観点から平均分子量が10万以上のものが好ましい。

- 10 本発明で用いられる高分子電解質は、通常、イオン交換基、例えば、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{POH}(\text{OH})$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{Ph}(\text{OH})$ （Ph はフェニル基を表す）等の陽イオン交換基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ 、 $-\text{NRR}'\text{R}''^+$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 等（R：アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等を表す）等の陰イオン交換基を有し、溶媒に可溶な高分子である。これらの基は、その一部または全部が対イオンと塩を形成していても良い。

- 15 かかる高分子電解質の例としては、例えば（A）脂肪族炭化水素からなる高分子の主鎖に、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質；（B）主鎖の一部または全部の水素原子がフッ素で置換された脂肪族炭化水素からなる高分子に、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質；（C）主鎖が芳香環を有する高分子にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質；（D）主鎖に実質的に炭素原子を含まないポリシロキサン、ポリホスファゼンなどの高分子にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された形の高分子電解質；（E）上記
- 20 （A）～（D）の高分子電解質にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入される前の高分子を構成する繰返し単位から選ばれるいずれか2種以上の繰返し単位からなる共重合体に、スルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質；（F）主鎖あるいは側鎖に窒素原子を含む高分子に、硫酸やリン酸等の酸性化合物がイオン結合により導入された高分子電解
- 25

質等が含まれる。

ここで、上記（A）の高分子電解質は、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ（ α -メチルスチレン）スルホン酸が含まれる。

また上記（B）の高分子電解質は、N a f i o n（デュポン社の登録商標、
5 以下同様）に代表される側鎖にパーフルオロアルキルスルホン酸を有し、主鎖
がパーフルオロアルカンである高分子、フッ素置換炭化水素ビニルモノマーと
炭化水素ビニルモノマーとの共重合によって作られた主鎖に、スルホン酸基を
有する炭化水素を側鎖に導入したスルホン酸型ポリスチレンーグラフトーエチ
レンーテトラフルオロエチレン共重合体（E T F E、例えば特開平9-1023
10 22号公報）や、フッ素置換炭化水素ビニルモノマーと炭化水素ビニルモノマー
との共重合体からなる高分子に、 α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンをグラフト
重合させ、これにスルホン酸基を導入して固体高分子電解質膜とした、スルホ
ン酸型ポリ（トリフルオロスチレン）ーグラフトーE T F E膜（例えば、米国特
許第4,012,303号及び米国特許第4,605,685号）等が含まれ
15 る。

上記（C）の高分子電解質は、主鎖中に酸素原子等のヘテロ原子を含む高分子
にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質を含
み、例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスル
ホン、ポリ（アリーレンエーテル）、ポリイミド、ポリ（（4-フェノキシベン
20 ズイル）-1,4-フェニレン）、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニルキノキ
サレン等の高分子にスルホン酸基が導入された高分子電解質、スルホアリール
化ポリベンズイミダゾール、スルホアルキル化ポリベンズイミダゾール、ホス
ホアルキル化ポリベンズイミダゾール（例えば、特開平9-110982）、ホ
スホン化ポリ（フェニレンエーテル）（例えば、J. Appl. Polym. Sci., 18, 1969
25 (1974)）等が含まれる。

また上記（D）の高分子電解質は、例えば、ポリホスファゼンにスルホン酸
基が導入された高分子電解質、Polymer Prep., 41, No. 1, 70 (2000) に記載の、

ホスホン酸基を有するポリシロキサン等が含まれる。

- 上記（E）の高分子電解質は、ランダム共重合体にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質、交互共重合体にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質、ブロック共重合体にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質を含む。ランダム共重合体にスルホン酸基が導入された高分子電解質は、例えば、スルホン化ポリエーテルスルホン-ジヒドロキシビフェニル共重合体を含む（例えば、特開平11-116679号公報。）

- また上記（F）の高分子電解質は、例えば、特表平11-503262号公報に記載の、リン酸を含有するポリベンズイミダゾール等を含む。

上記（E）の高分子電解質に含まれるスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入されたブロック共重合体の例は、例えば、特開2001-250567号公報に記載のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を持つブロックが挙げられる。

- 本発明に使用される高分子電解質の重量平均分子量は、通常約1000～約1000000程度であり、イオン交換基当量重量は、通常約500～約5000g／モル程度である。

- 上記（A）～（F）の高分子電解質の中でも（C）の主鎖が芳香環を有する高分子にスルホン酸基および／またはホスホン酸基が導入された高分子電解質が好ましく用いられる。

また高分子電解質は、高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等の添加剤を含有してもよい。

本発明で用いられる塗工液は、上記高分子電解質と溶媒とを混合した高分子電解質の溶液である。

- 用いられる溶媒は、高分子電解質を溶解可能であり、その後に除去し得るものであれば特に制限はなく、例えばN，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド

等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルなどを含む。これらは単独で用いても、2種以上の溶媒を混合して用いもよい。これらの溶媒の中でも、ジメチルアセトアミド、ジクロロメタン・メタノール混合溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドが、上記高分子電解質に対する溶解性の観点から、好ましい。

- 10 後述する高分子電解質膜の製造方法により高分子電解質膜を製造する場合、塗布後の高分子電解質の溶液が多孔質基材上ではじかれたり、塗布液が偏り液垂れ等がおこり、得られる高分子電解質の厚み精度が十分ではなく、厚みの薄い部分に応力が集中し、高分子電解質膜が破膜しやすくなる。このような観点から、本発明における塗工液の好ましい粘度は、 η (c p s : センチポイズ)
- 15 が $30 \leq \eta \leq 5000$ である。

ここで、粘度 η は、B L型粘度計（株式会社東京計器製）を用いて、相対湿度 50%以下で測定した値である。より好ましく粘度は $100 \leq \eta \leq 3000$ 、最も好ましくは $300 \leq \eta \leq 1500$ の範囲である。

- 20 塗工液の濃度 C (重量%) は、塗工液を乾燥した時、多孔質基材空隙中へ高分子電解質が十分に含浸するという観点から、1以上が好ましく、6以上がより好ましい。塗工厚みの制御の観点から、50以下が好ましく、35以下がより好ましい。

- 25 上記高分子電解質の溶液を塗工液として用い、多孔質基材に塗工することで、多孔質基材の空隙中に高分子電解質が含浸される。ここで塗工方法は、所望の塗工厚みを達成しうる方法であれば良く、例えば、ロールコーター、コンマコーター、ドクターブレードコーター、リップコーター、ワイヤーバーやグラビアコーター、バーコーター等を用いた方法、キャスト法と呼ばれる所望のクリ

アランスに設定したダイ等から所望の塗工厚みになるように塗工液を押出してキャストする方法、塗工液に多孔質基材を浸漬する方法等を含む。

- また塗工液を、多孔質基材の片面または後述する支持材の片面に塗工する場合は、上記方法から少なくとも1種選択して塗工すればよい。多孔質基材の両面に塗工する場合は、塗工方法は片面のみ塗工後、もう一方の面に時間を空けて塗工する方法や、両面同時に塗工する方法を含む。多孔質基材の両面に同時または別々に塗工する方法は、上記塗工方法を組み合わせて塗工する方法、例えばコーターを用いた方法とキャストする方法の組み合わせや、塗工液に浸漬した後に所望のクリアランスに設定した間隙を通し厚みを調整する等の方法を含む。

塗工液が塗工されていない多孔質基材に塗工液を塗工する場合、多孔質基材が支持体に接触していない状態で塗工する。その後、該塗工された多孔質基材に下式 (A)

$$0.01 \leq F \leq 10 \quad (A)$$

- 15 の範囲の張力 F (kg/cm) をかけた状態で、支持体と該塗工された多孔質基材と積層する。

上記張力をかけた状態で積層することにより、製品外観のシワ等の発生を防止し、外観に優れた製品を連続的に製造できる。積層方法は例えば、ロール等による積層方法を含む。

- 20 張力 F が、上記範囲を外れる場合は、多孔質基材の膨潤や弛み等により得られる高分子電解質の表面にシワ等の外観不良が発生する。張力 F は、好ましくは、0.05以上、さらに好ましくは0.1以上であり、好ましくは2以下、さらに好ましくは1以下である。

- 25 なお、上記のように塗工された多孔質基材に再度塗工する場合は、支持体と接触した状態、非接触の状態いずれの状態でも実施し得る。

支持材上に配置された多孔質基材に塗布液を直接塗布することで多孔質基材の空隙中に高分子電解質が含浸されるが、支持材上に塗布液を予め塗布した後

に多孔質基材をこの上に積層することによって、多孔質基材の空隙中に高分子電解質を含浸させてもよく、積層後更に多孔質基材のもう一方面に塗布することにより多孔質基材の空隙中に高分子電解質が含浸させてもよい。塗布液を多孔質基材に塗布する場合は、乾燥後再度塗布してもよく、塗布、乾燥を複数回繰り返してもよい。

多孔質基材に対する接触角が 90° 以下の塗工液が、高分子電解質溶液を毛细管現象により吸い込む効果を有するため好ましく、多孔膜の空隙中に塗工液がほぼ完全に充填される。その結果、少なくとも必要量の塗工液を用いて、塗工、乾燥することにより、多孔膜の空隙中に高分子電解質がほぼ完全に含浸された状態の多孔膜と、さらに高分子電解質からなる層の複合体を得ることができる。

塗工液の必要量としては、例えば、所定の塗工範囲における多孔質基材に存在する空隙体積に相当する高分子電解質の量以上を含む塗工液の量である。多孔質基材の空隙体積は、例えば該基材の厚み、塗工面積、見かけの密度、該基材を構成する原料の密度等から算出し得る。

また多孔質基材に積層される支持材は、例えば本発明の高分子電解質以外のイオン交換基を有さない高分子からなるシートや、それ以外の金属製、ガラス製シート等を含み、上記塗工液により膨潤或いは溶解することなく、製膜後に得られる膜を剥離し得るものであるならば特に制限は無い。好ましい支持材は、製膜後に得られる膜に追随して変形しうるものが良く、中でも本発明で言う高分子電解質以外のイオン交換基を有さない高分子からなるシートが好ましい。上記イオン交換基を有さない高分子からなるシートとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂や、ポリスチレン（PS）、ポリカーボネート（PC）やポリエチレンテレフタレート（PET）からなるシート等が好適に用いられる。該支持材は必要に応じ離型処理、鏡面処理、エンボス処理、或いは艶消し処理等が施されていても良い。

本発明の電解質膜を電極と接合された燃料電池用電解質膜（MEA）として

使用する場合には、予め電極として使用される触媒が塗布されたカーボン織布や、カーボンペーパーを支持材として用いると支持材と多層高分子電解質を剥離することや、電極接合等の工程が省ける観点から好ましい。

- 上記のような支持材を一方の面が塗工された多孔質基材に積層する場合は、
- 5 支持材は塗工されていない面に積層しても良いが、塗工された面に積層することが好ましい。ここで支持材としては、塗工液で塗工されているものも使用でき、これを用いる場合、積層される多孔質基材の面は、塗工されていても、塗工されていなくても良いが、塗工されていない方が好ましい。

- また支持材を積層する場合、支持材にも張力をかける事が好ましい。支持材
- 10 への張力は支持材が弛まない程度の張力以上であれば良く、破断に至らない張力以下で高分子電解質溶液を充填させた多孔質基材に積層すれば良い。

積層方法は、例えば、塗工された多孔質基材と支持材をロールに沿わせながら積層する方法や、所望のクリアランスに設定された一对のロール間に通す方法等を含む。

- 15 本発明においては、該塗工された多孔質基材と支持材とを積層後、必要に応じてさらに多孔質基材や、既に塗工された状態の多孔質基材等と積層してもよく、この積層方法も上記の方法を含む。

- また乾燥方法は、塗布液を塗工した多孔質基材から溶媒を十分除去する方法であれば特に制限はなく、例えばマイクロ波、高周波、遠赤外線、熱風ヒータ、
- 20 スチーム、加熱炉等を用いた間接加熱方式や、熱転写ロール等を用いた直接加熱方式を含む。熱風ヒータや加熱炉による間接加熱方式が設備上安価であり好ましい。

乾燥は、通常、溶媒が十分除去でき、支持材が変形しない温度で実施される。

- 乾燥後多孔質基材の空隙中に高分子電解質が十分に含浸されていない場合や、
- 25 最外層に電解質層を設けたい場合には、上記乾燥工程後に再度高分子電解質の溶液を塗布、乾燥工程を行ってもよい。

上記方法により本発明の高分子電解質膜が得られるが、その基本的な層構成

は、例えば[複合層／電解質層／支持材層]、[電解質層／複合層／支持材層]、[電解質層／複合層／電解質層／支持材層]等を含む。また上記層構成を重ね合わせた[電解質層／複合層／電解質層／複合層／電解質層／支持材層]等も好ましい層構成のひとつである。かかる高分子電解質膜は、燃料電池に使用する場合、

5 支持材を剥離して使用してもよい。

高分子電解質膜は、その厚みが通常、約 5～約 200 μm 、好ましくは約 10～約 100 μm 、より好ましくは約 15～約 80 μm である。

次にこれを用いた燃料電池について説明する。

10 燃料電池は、互いに対向して配設されたガス拡散電極のアノード及びカソードと、両電極に接触しながらその間に介在し、イオンを選択的に通過させる高分子電解質膜からなる膜電極接合体によって構成される単位電池を、ガス流通手段を設けたセパレーターを介して交互に複数個積層され構成されている。この燃料電池において、水素、改質ガス、メタノール等の燃料がアノードに、酸素などの酸化剤がカソードに供給されることによって起こる電気化学反応を利用し、すなわち燃料が電気触媒的に酸化されると同時に酸化剤が電気触媒的に還元されて化学反応エネルギーが直接電気エネルギーに変換されることによって発電されるものである。

15 該触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されたものが好ましく用いられる。

20 集電体としての導電性物質に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

25 多孔質性のカーボン織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質シート

と接合させる方法については、例えば、J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology, 1988, 135 (9), 2209 に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

5

次に、本発明の高分子電解質膜の連続的製造装置について説明する。図1及び図2は、好ましい実施形態の一つである高分子電解質複合膜の連続的製造装置100を示す模式図である（第一の実施形態）。

この連続的製造装置100は、可撓性の多孔質基材1に高分子電解質の溶液70を塗工した後、可撓性の支持材2と重ね合わせて積層体3aを形成し、この積層体3aを乾燥させて高分子電解質膜を連続的に製造する装置である。

この連続的製造装置100は、主として、図1に示すように、多孔質基材1を供給する供給機10と、支持材2を供給する供給機20と、供給機10から供給された多孔質基材1に高分子電解質の溶液70を塗工する第一塗工ユニット（第一塗工手段）65と、高分子電解質の溶液70が塗工された多孔質基材1と供給機20から供給された支持材2とを重ね合わせて積層して積層体3aを形成させる積層装置（図では積層ロール）30と、積層体3aを乾燥させる乾燥ユニット（乾燥手段）40と、乾燥された積層体3bを巻き取る巻取機80と、を有している。

供給機20は、支持材2が巻き取られたボビン20aを有しており、このボビン20aを回転させることにより、支持材2を供給可能とする。そして、供給機20から供給された支持材2は、ガイドローラ21によってガイドされて積層装置30に供給される。

供給機10は、多孔質基材1が巻き取られたボビン10aを装着可能であり、このボビン10aを回転させることにより、多孔質基材1を供給可能とする。供給機10から巻き出された多孔質基材1は、ガイドローラ11, 12によってガイドされ、第一塗工ユニット65内を通過した後、積層手段30に供給さ

れる。

第一塗工ユニット 6 5 は、水平方向に配置されかつ互いに平行であり、水平軸回りに各々回転可能である円筒状の一对の水平ローラ 1 3, 1 4 を有しており、塗工対象である多孔質基材 1 を各々の水平ローラ 1 3, 1 4 の両上端に掛け、多孔質基材 1 をこの水平ローラ 1 3, 1 4 間において水平に搬送する。また、第一塗工ユニット 6 5 は、この水平ローラ 1 3, 1 4 によって水平に搬送される多孔質基材 1 に対して、上方から高分子電解質の溶液 7 0 を塗工するスロットダイ 6 0 を有している。

このスロットダイ 6 0 は、多孔質基材 1 に面する下端部に、多孔質基材 1 の幅方向に延びる所定の矩形形状の開口部 6 0 a を有している。そして、このスロットダイ 6 0 は、高分子電解質供給装置 6 2 から供給される高分子電解質の溶液 7 0 を所定量ずつ開口部 6 0 a から押し出して多孔質基材 1 上に帯状に塗工する。

ここで、塗工する高分子電解質の溶液 7 0 の塗工量は、乾燥後所望の厚みになるよう、供給圧力、開口部 6 0 a の形状等が設定されている。そして、スロットダイ 6 0 は、積層ロール 3 0 に供給される前の多孔質基材 1 に対して高分子電解質の溶液 7 0 を塗工する。

積層手段 3 0 は、円筒形状を有し水平軸回りに回転する回転体であり、支持材 2 と多孔質基材 1 とをその周面上を沿わせて搬送し、支持材 2 上に多孔質基材 1 を重ねてなる積層体 3 a を形成する。ここでは、支持体 2 が積層ロール 3 0 に接触するようになっている。

また、上述のスロットダイ 6 0 は、多孔質基材 1 のうち積層ロール 3 0 における積層工程において支持材 2 と接触する側の面に高分子電解質の溶液 7 0 を塗布する。

この製造装置 1 0 0 においては、積層体 3 a は、積層ロール 3 0 の周面に沿って搬送された後、ガイドローラ 3 1, 3 2, 3 3, 3 4, 3 5, 3 6, 3 7, 3 8 によってガイドされて乾燥ユニット 4 0 中を通過し、巻取機 8 0 に供給さ

れるように構成されている。

乾燥ユニット（乾燥手段）40は、ガイドローラ31～38によってガイドされる積層体3aの多孔質基材1側から熱風を吹き付ける複数の乾燥機40aと、この積層体3aの支持材2側から熱風を吹き付ける複数の乾燥機40bとを有しており、積層体3aを乾燥して積層体3bとする。乾燥ユニット40内における搬送長さは、例えば、5～6m程度である。

本実施形態において、乾燥が完了する前の積層体3aに接触する、積層手段30、ガイドローラ31～38は、積層体3aの支持材2側に接触するようになっており、高分子電解質の溶液70が各ローラに付着することが防止されている。

巻取機80は、乾燥した積層体3bを巻き取るボビン80aを有しており、このボビン80aを所定の速度で回転させて積層体3bを巻き取る。巻き取り速度は、使用する溶媒にもよるが、通常、1m/min程度である。

そして、本実施形態に係る高分子電解質複合膜の連続的製造装置100において、供給機10及び供給機20は、上述のように巻取機80の巻き取り動作に伴って、ボビン10a、20aを回転させて各々多孔質基材1、支持材2を送り出す。ここで、供給機10及び供給機20は、これらのボビン10a、20aを回転させるのに要する回転トルクを調整することで、多孔質部材1、支持材2に各々搬送方向に所望の張力Fを付与する。すなわち、本実施形態においては、供給機10、供給機20が張力付与手段の機能を果たしている。具体的には、この張力Fは、上述のように、0.01kg/cm以上10kg/cm以下であり、好ましくは、0.05以上、さらに好ましくは0.1以上であり、また好ましくは2以下、さらに好ましくは1以下である。

さらに、もう第二の実施形態の連続的製造装置200は、図4に示すように、乾燥された積層体3bを巻き取ったボビン80aを、供給機10に再度、装着可能とすることができる。そして、供給機10は、乾燥済の積層体3bを第二塗工ユニット55を介して積層手段30に対して供給可能である。

第二塗工ユニット（第二塗工手段）55は、上述の水平ローラ13, 14を第一塗工ユニット65と共有している。これらの水平ローラ13, 14は、塗工対象である乾燥済の積層体3bを各々のローラの両下端に掛け渡して水平に搬送可能である。ここで、供給機10は、乾燥済の積層体3aを、その支持材2側が水平ローラ13, 14と接触するように、すなわち、図示下面側に多孔質基材1が面するように、乾燥済の積層体3aを第二塗工ユニット55に供給する。

そして、第二塗工ユニット55は、水平ローラ13, 14により水平に搬送される乾燥済の積層体3bの多孔質基材1に対して、下方から高分子電解質の溶液70を塗工するグラビアロール50と、このグラビアロール50に対して高分子電解質溶液70を供給するパン52と、を備えている。

そして、この第二塗工ユニット55によって高分子電解質の溶液70がさらに塗工された積層体3dは、積層手段30、ガイドローラ31～38にガイドされ、乾燥ユニット40を経て巻取機80にて巻き取られる。

ここで、積層体3dに接触する、積層手段30、ガイドローラ31～38は、積層体3dの支持材2側に接触するようになっており、乾燥前の高分子電解質の溶液70が各ローラに付着することが防止されている。

次に、製造装置100における作用について説明する。

図1に示すように、供給機10から供給される多孔質基材1の上面に対して、第一塗工ユニット65のスロットダイ60から、高分子電解質の溶液70が塗工される。また、この多孔質基材1には、供給機10によって、上述の所定の張力Fが付与される。そして、この張力が付与された多孔質基材1の塗布面は、積層手段30において支持材2と重ね合わされ、多孔質基材1と支持材2とが互いに張り付き、積層体3aが形成される。

そして、この積層体3aは、乾燥ユニット40内を搬送される。この際に、多孔質基材1の細孔内に含浸された高分子電解質の溶液70の溶媒が除去されることにより、高分子電解質が細孔内に充填されて乾燥された多孔質基材1A

となり、さらに高分子電解質 70 の層が乾燥して高分子電解質層 70 A が形成され、このような乾燥された積層体 3 b が巻取機 80 のボビン 80 a に巻き取られる。この積層体 3 b は、[複合層／電解質層／支持材層]の構造を有する高分子電解質膜である（図 3（a）参照）。

- 5 本実施形態によれば、高分子電解質の溶液 70 が塗布された多孔質基材 1 に、上述の所定の張力 F を付与しているので、多孔質基材 1 の膨潤や弛みが十分抑制された状態で多孔質基材 1 が支持材 2 と積層され、この結果、乾燥された積層体 3 b において多孔質基材 1 A のシワ等の外観不良が低減されている。
- 10 このため、このような積層体 3 b を上述のような燃料電池等における高分子電解質膜として採用すると寿命の向上等が実現される。

第一塗工ユニット 65 は、多孔質基材 1 において支持材 2 が積層される面に高分子電解質の溶液を塗工しているので、積層体 3 a において多孔質基材 1 と支持材 2 とが良好に密着する。

- 15 また、この製造装置 100 は、積層体 3 a を乾燥させる乾燥ユニット 40 を備えているので、乾燥された高分子電解質膜としての積層体 3 b の大量生産を好適に行える。

- 20 引き続き、図 2 に示すように、乾燥された積層体 3 b が巻き取られたボビン 80 a を供給機 10 に装着し、乾燥された積層体 3 b に所望の張力を加えつつ、多孔質基材 1 A が下面となるように水平ローラ 13, 14 の両下端に掛け渡し、さらに積層手段 30 を介して後段に搬送する。ここで、乾燥された積層体 3 b の多孔質基材 1 A の表面に、第二塗工ユニット 55 のグラビアロール 50 から、高分子電解質の溶液 70 が塗布され、この溶液が塗布された積層体 3 d がさらに乾燥ユニット 40 で乾燥されて、高分子電解質の溶液 70 の乾燥により高分子電解質層 70 A が形成され、積層体 3 e が形成される。この積層体
- 25 3 e は、[電解質層／複合層／電解質層／支持材層]の構造を有する高分子電解質複合膜となる（図 3（b）参照）。

これによれば、一度乾燥された積層体 3 b における多孔質基材 1 A に対して

高分子電解質の溶液をさらに塗工する第二塗工ユニット 55 を備えているので、
[電解質層／複合層／電解質層／支持材層] という構造の高分子電解質膜を好適に製造できる。

次に、高分子電解質複合膜の連続的製造装置 200 について説明する。本実施形態に係る製造装置 200 が、製造装置 100 と異なる点は、第二塗工ユニット（第二塗工手段） 55 が、積層手段 30 で積層された後の未乾燥の積層体 3a に対して高分子電解質の溶液 70 を塗工する点である。

具体的には、第二塗工ユニット 55 は、積層手段 30 によって形成された積層体 3a を、その両下端に掛け渡して水平に搬送させる一対の水平ローラ 113, 114 を有している。この水平ローラ 113, 114 は、第一塗工ユニット 65 の水平ローラ 13, 14 とは独立に設けられている。

そして、グラビアロール 50 は、水平ローラ 113, 114 によって水平搬送される積層体 3a に対して、下面側から高分子電解質の溶液 70 を塗工し、多孔質基材 1 の両面に高分子電解質の溶液 70 が塗工された積層体 3f を形成する。

このような製造装置 200 によれば、第一の実施形態における作用効果に加えて、積層体 3a における多孔質基材 1 のうち高分子電解質の溶液 70 が塗工されていない面（下面）側にも、グラビアロール 50 によって高分子電解質の溶液 70 が塗工されるので、[電解質層／複合層／電解質層／支持材層] のような構造の高分子電解質膜を一回の乾燥工程で簡易に製造できる。さらに、積層体 3a とされた後に、多孔質基材 1 の下面に対して高分子電解質の溶液 70 を塗工するので、積層体 3a とされる前の、上面が塗工された多孔質基材 1 の下面にさらに高分子電解質の溶液 70 を塗布する場合に比して、多孔質基材 1 に対するしわ抑制効果が高い。

ここで、上記実施形態においては、第一塗工ユニット 65 はスロットダイ 60 を、第二塗工ユニット 55 はグラビアロール 50 を備えているが、各々これ以外の前述の塗工手段を用いてもかまわない。

また、上記第二の実施形態において、第二塗工ユニット55は、積層ロール30で積層された後の積層体3aの多孔質基材1に対して、高分子電解質の溶液70を塗工しているが、積層手段30で積層される前の、例えば、第一塗工ユニット65で上面に塗工がなされた多孔質基材1の下面等に高分子電解質の
5 溶液70を塗工しても、製造装置200の動作は可能である。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

10

<高分子電解質複合膜の外観の評価>

高分子電解質複合膜の中央部から20cm×20cmのサイズで1枚サンプルを切り出し、切り出した地点から巻出し方向へ1m離れた地点の、先に切り出したサンプルと同じ位置となる中央部から20cm×20cmのサイズで1
15 枚切り出した。この合計2枚の複合膜サンプルにおいて、支持材を剥離して、目視で認められるシワの本数を確認した。この値が高いものほど外観が不良であり、値が低いほど外観が良好であることを意味する。

<厚みムラ>

20 高分子電解質複合膜を20cm×20cmのサイズで枚切り出し、支持材を剥離して、MD、TD各方向につきそれぞれ1cmおきに厚みを測定した。その平均値をT、測定点のうち最も厚かった値をT_{max}、最も薄かった値をT_{min}として、下式の値を算出した。

$$(T_{\max} - T_{\min}) / T$$

25 この値が高い物ほど厚み精度が悪く、低いものほど厚み精度が良好である。

<燃料電池特性評価>

支持材を剥離した多層高分子電解質複合膜の両面に、繊維状のカーボンに担持された白金触媒と集電体としての多孔質性のカーボン織布を接合した。該ユニットの一面に加湿酸素ガス、他面に加湿水素ガスを流し、作動、停止操作を繰り返し、1週間後該接合体の発電特性を測定した。

5

<多孔質基材と支持材>

多孔質基材としてポリエチレン製多孔質膜（膜厚 $14\mu\text{m}$ 、幅 30cm 、空隙率 57% ）を用い、支持材として、東洋紡績株式会社製ポリエチレンテレフタレート（PET）（コスモシャインA4100：厚さ $100\mu\text{m}$ 、幅 30cm ）を用いた。

10

参考例1（高分子電解質の製造例）

特開2001-250567記載の方法に準拠し、ポリエーテルスルホンセグメントとポリ（2-フェニル-1,4-フェニレンオキシド）セグメントからなるブロック共重合体を合成後、スルホン化した。

15

実施例1

参考例1で得られたスルホン化ブロック共重合体を用いて、 15% の濃度となるようにN、N-ジメチルアセトアミドに溶解させ溶液を調整した。溶液の粘度 η は株式会社東京計器製BL型粘度計で測定した結果 710cps であった。得られた溶液を用い、グラビアコーターにて 0.1 (kg/cm) の張力をかけた状態でポリエチレン製多孔質膜の片面に $150\mu\text{m}$ の厚みで塗工し、同張力状態で、張力 0.03 (kg/cm) をかけたPETに塗工面側が接する様に積層し、 80°C に設定した乾燥炉で乾燥させて（複合層/電解質層/支持材）からなる高分子電解質膜を得た。外観の評価を行うとともに燃料電池特性評価を行い、結果を表1に示した。

25

実施例 2

実施例 1 用いた高分子電解質の溶液を用い、グラビアコーターにて 0.1 (kg/cm) の張力をかけた状態でポリエチレン製多孔質膜の片面に 150 μ m の厚みで塗工し、同張力状態で、張力 0.03 (kg/cm) をかけた PET に塗工面側が接する様に積層し、80℃に設定した乾燥炉で乾燥させたものを再度、PET を積層していない面側から同手法にて塗工し、80℃に設定した乾燥炉で乾燥させて（電解質層/複合層/電解質層/支持材）からなる高分子電解質膜を得た。評価結果を表 1 に示した。

10

実施例 3

実施例 1 用いた高分子電解質の溶液を用い、グラビアコーターとダイを用いてポリエチレン製多孔質膜の両面に 0.1 (kg/cm) の張力をかけた状態でそれぞれ 150 μ m の厚みで塗工し、同張力状態で、張力 0.03 (kg/cm) をかけた参考例 2 の PET に積層し、80℃に設定した乾燥炉で乾燥させて（電解質層/複合層/電解質層/支持材）からなる高分子電解質膜を得た。評価結果を表 1 に示した。

15

比較例 1

実施例 1 と同様に塗工し、支持材を積層せず、そのまま乾燥炉で乾燥させて（電解質層/複合層）からなる高分子電解質膜を得た。評価結果を表 1 に示した。

20

表 1

	外観(本)	燃料電池特性
実施例 1	0	*1
実施例 2	0	*1
実施例 3	0	*1
比較例 1	12	*2
*1:ガスリークも特性の低下も観察されなかった。		
*2:カスリークが発生し、特性の低下が観察された。		

5

産業上の利用可能性

本発明によれば、多孔質基材に高分子電解質の溶液を塗工した後、塗工された多孔質基材に $0.01 \leq F \leq 1.0$ という特定範囲の張力 F (kg/cm) をかけた状態でロールを用いて、該塗工された多孔質基材と支持材とを積層することにより、シワの発生等が防止され外観が優れた高分子電解質複合膜を連続的に製造し得る。

10

請求の範囲

1. 多孔質基材の少なくとも一方の面に、高分子電解質の溶液を塗工し、塗工された多孔質基材に下式 (A)

5
$$0.01 \leq F \leq 10 \quad (A)$$

の範囲の張力 F (kg/cm) をかけ、該塗工された多孔質基材と支持材とを積層することからなる高分子電解質膜の製造方法。

10 2. 塗工された多孔質基材の塗工面に支持材を積層する請求項 1 記載の製造方法。

3. 多孔質基材と積層される支持材の面が、前記高分子電解質の溶液で予め塗工されている請求項 1 または 2 記載の製造方法。

15 4. 高分子電解質の溶液の粘度 η (c p s) が $5 \leq \eta \leq 5000$ の範囲である請求項 1 に記載の連続的製造方法。

5. 高分子電解質の溶液の濃度 C (w t %) が $1 \leq C \leq 50$ である請求項 1 に記載の製造方法。

20

6. 請求項 1 に記載の方法により得られた高分子電解質膜。

7. 請求項 6 記載の高分子電解質膜からなる燃料電池。

25 8. 搬送される多孔質基材に対して高分子電解質の溶液を塗工する第一塗工手段と、

前記高分子電解質の溶液が塗工された多孔質基材に対して式 (A)

$$0.01 \leq F \leq 10 \quad (A)$$

を満たす範囲の張力F (kg/cm) を付与する張力付与手段と、

前記張力が付与され、かつ、前記高分子電解質の溶液が塗工された多孔質基材と支持材とを積層する積層手段と、

5 からなる高分子電解質膜の製造装置。

9. 前記第一塗工手段は、前記多孔質基材において前記支持材が積層される面に前記高分子電解質の溶液を塗工する、請求項8に記載の製造装置。

10 10. さらに積層体を乾燥させる乾燥手段からなる請求項8に記載の製造装置。

11. 乾燥手段により乾燥された積層体における多孔質基材に対して、高分子電解質の溶液をさらに塗工する第二塗工手段を備える請求項10に記載の製造装置。
15

12. 乾燥手段により乾燥される前の積層体における多孔質基材に対して、高分子電解質の溶液をさらに塗工する第二塗工手段を備える請求項10に記載の製造装置。

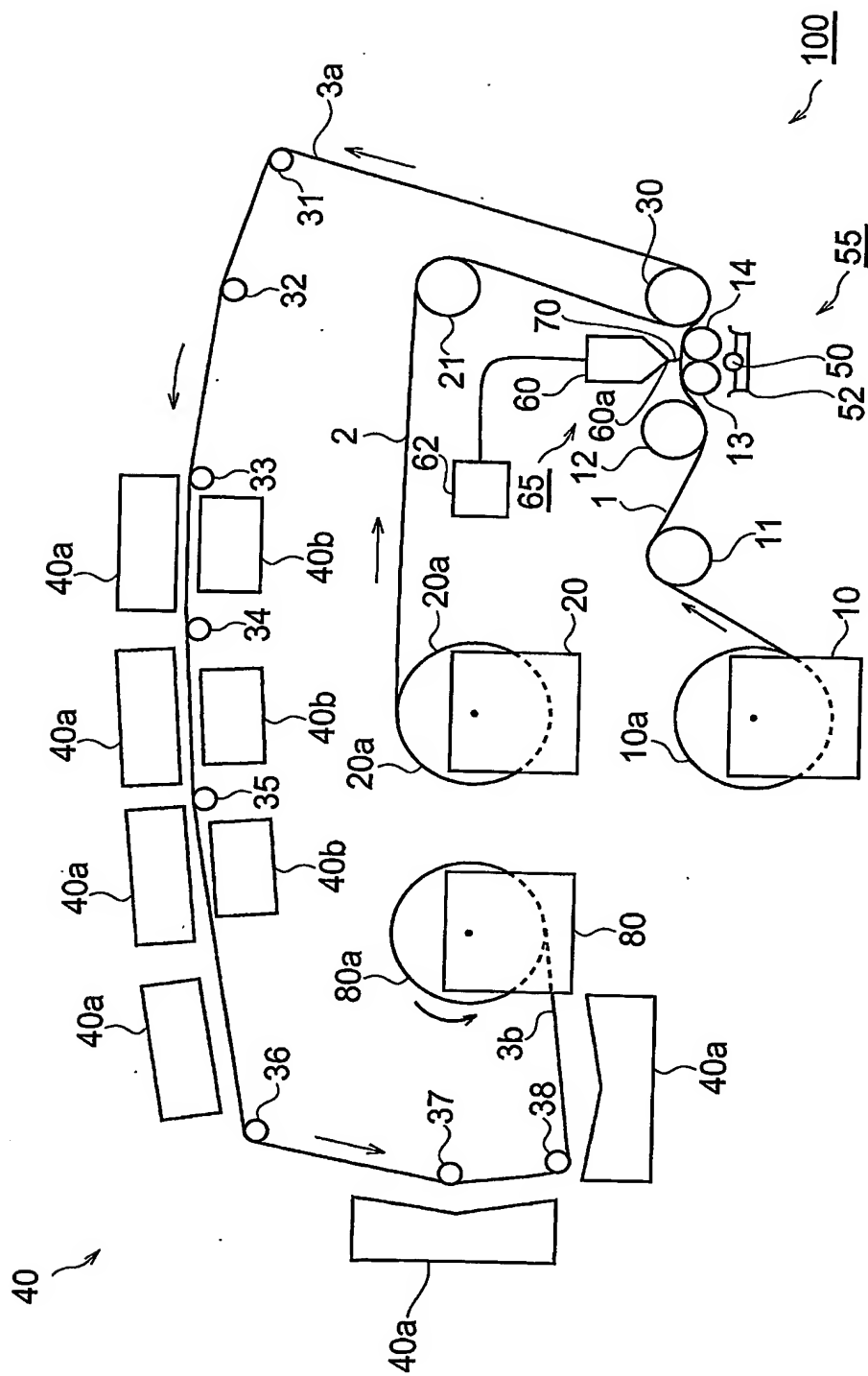


図 1

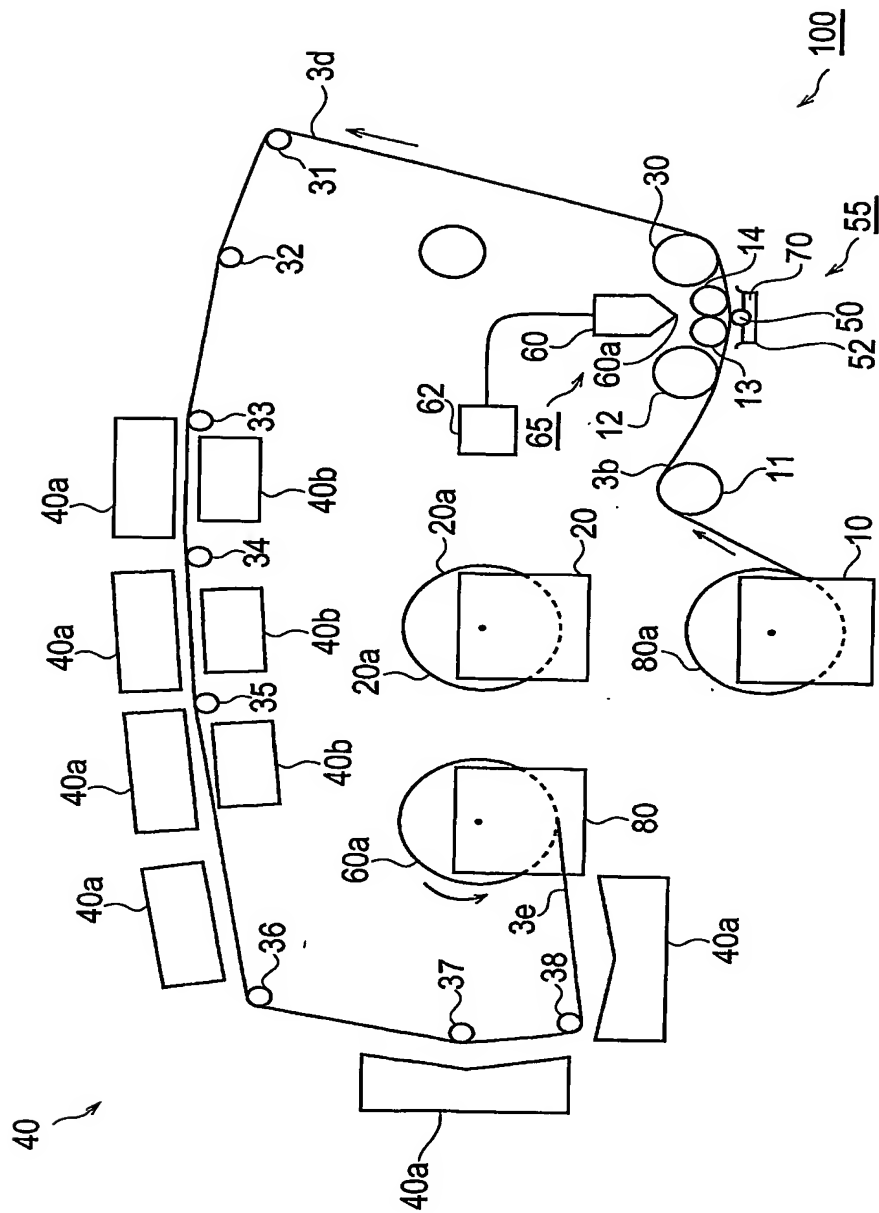
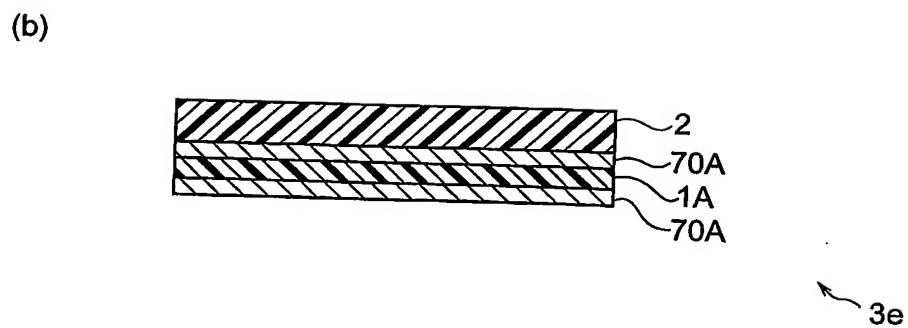
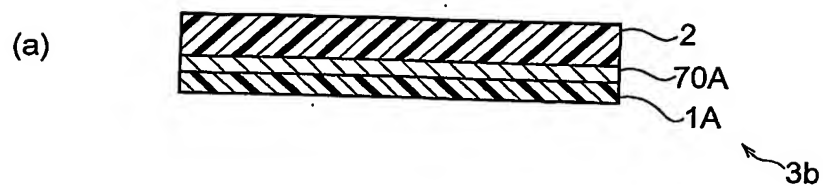
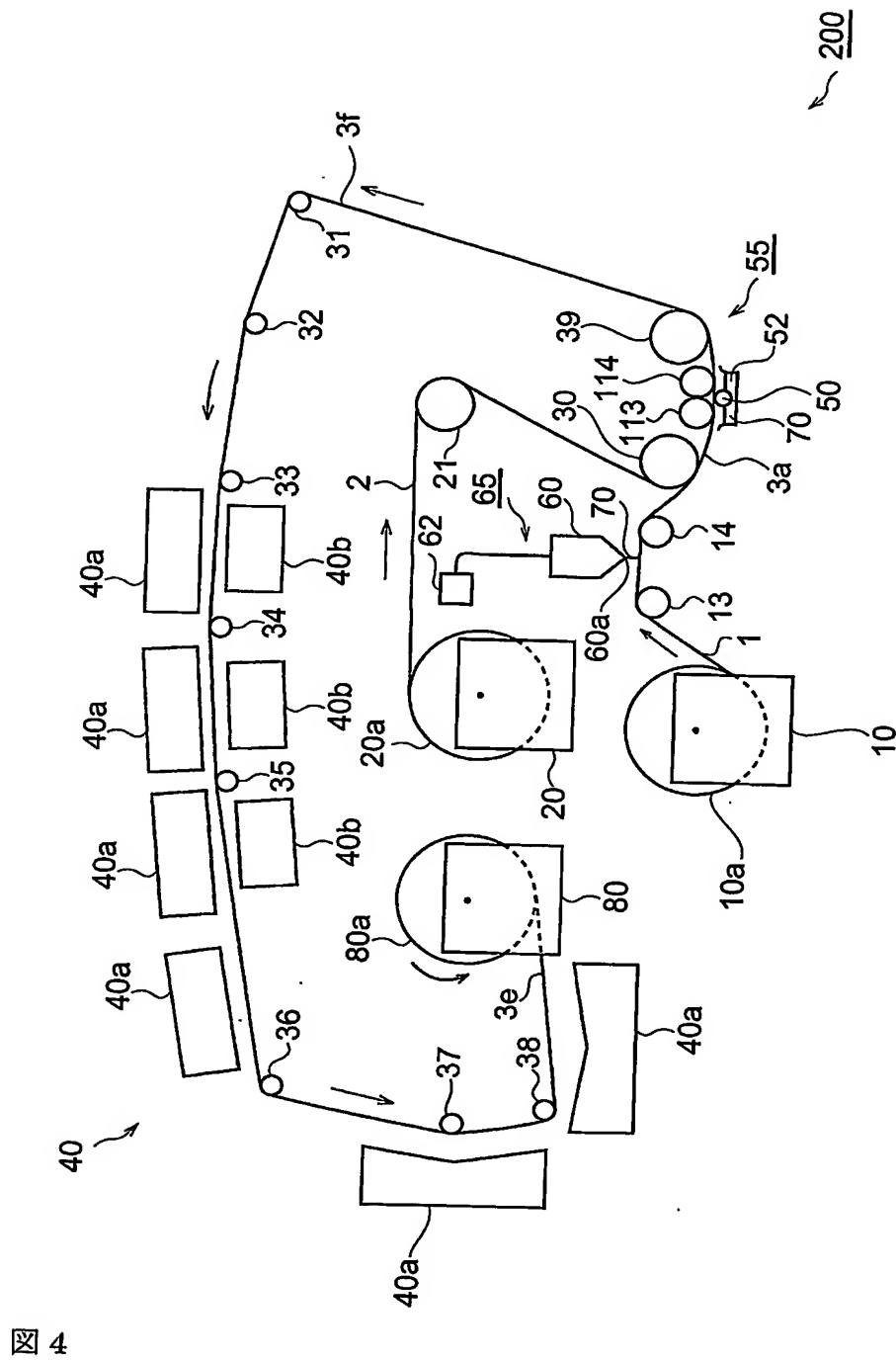


図 2

3/4





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B13/00, 1/06, H01M8/02, 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B13/00, 1/06, H01M8/00-8/02, 8/08-8/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-216795 A (Sony Corp.), 02 August, 2002 (02.08.02), (Family: none)	1-12
A	JP 2001-35510 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01), & WO 2001/006587 A1	1-12
A	JP 8-162132 A (Japan Gore-Tex Inc.), 21 June, 1996 (21.06.96), & EP 718903 A1	1-12
A	JP 6-29032 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 04 February, 1994 (04.02.94), (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2004 (18.06.04)

Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B13/00, 1/06, H01M8/02, 8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B13/00, 1/06, H01M8/00-8/02, 8/08-8/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-216795 A(ソニー株式会社), 2002. 08. 02 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-35510 A(旭硝子株式会社), 2001. 02. 09 & WO 2001/006587 A1	1-12
A	JP 8-162132 A(ジャパングアテックス株式会社), 1996. 06. 21 & EP 718903 A1	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 06. 2004

国際調査報告の発送日

06. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4 X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-29032 A (住友電気工業株式会社), 1994. 02. 04 (ファミリーなし)	1-12